

o-ジニトロソベンゼン配位子と種々のプロティック配位子を合わせもつルテニウム錯体の合成

(立命館大生命¹・東工大物質理工²) 金井 峻¹・○原田 卓弥²・榎木 啓人²・桑田 繁樹¹

Synthesis of Ruthenium Complexes Bearing *o*-Dinitrosobenzene Ligands and Various Protic Ligands. (¹*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*, ²*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) Ryo Kanai,¹ ○Takuya Harada,² Yoshihito Kayaki,² Shigeki Kuwata¹

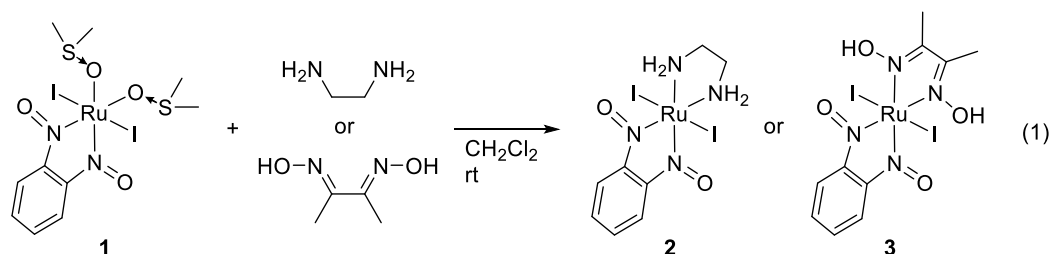
Ortho-dinitrosobenzene (L^{ox}) is a non-innocent ligand, which undergoes reversible reduction to *o*-benzoquinone dioximate ligand L^{red} having a quinoid structure.¹ We previously reported hydrogen transfer between the L^{ox} and L^{red} ligands in $[Ru_2(L^{ox})(L^{red}H_2)]$ obtained from the reaction of the dinitrosobenzene complex $[Ru_2(dmsO)_2(L^{ox})]$ (**1**) and $L^{red}H_2$.² Here, we introduced various protic chelate ligands to **1**.

Reactions of **1** with ethylenediamine and dimethylglyoxime led to the formation of the corresponding bis(chelate) complexes **2** and **3**, respectively (eq 1). The structures of **2** and **3** were determined by single crystal X-ray structural analysis. The redox properties and proton response of complexes will be discussed.

Keywords : Ruthenium; Oxime Complex; Nitroso Complex; Amine Complex

o-ジニトロソベンゼン L^{ox} 配位子は、キノイド構造をもつ *o*-ベンゾキノンジオキシマト配位子 L^{red} へと可逆的に還元できる non-innocent な配位子である¹⁾。われわれはジニトロソベンゼンルテニウム錯体 $[Ru_2(dmsO)_2(L^{ox})]$ (**1**)とベンゾキノンジオキシム $L^{red}H_2$ の反応で得られるビスキレート型の錯体 $[Ru_2(L^{ox})(L^{red}H_2)]$ において、キレート配位子間での酸化還元を伴った水素移動がおきることを明らかにした²⁾。今回、錯体**1**に対して種々のプロティックなキレート配位子を導入したジニトロソベンゼン錯体を合成した。

錯体**1**に対して1当量のエチレンジアミンあるいはジメチルグリオキシムを加えると、対応するキレート錯体**2**および**3**が得られた(式1)。錯体**2**、**3**の構造は単結晶X線構造解析によって決定した。これらの錯体の酸化還元挙動やプロトン応答性について議論する。



1) T. Harada, S. Ando, S. Kuwata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200293.

2) T. Harada, S. Kuwata, *The 101st Annual Meeting of CSJ*, **2021**, A14-4pm-02.